

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009557813 **Image available**
WPI Acc No: 1993-251360/199332
XRAM Acc No: C93-111369
XRPX Acc No: N93-193632

**Mechanically strong solid polymer electrolytes e.g. for lithium@
batteries - comprising multiphase microstructure polymer matrix contg.
electrolyte soln.**

Patent Assignee: NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE CORP (NITE)
Inventor: ICHINO T; MATSUMOTO M; NISHI S
Number of Countries: 005 Number of Patents: 007
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 555114	A1	19930811	EP 93400135	A	19930120	199332 B
JP 5299119	A	19931112	JP 9322014	A	19930114	199350
EP 555114	B1	19961113	EP 93400135	A	19930120	199650
DE 69305878	E	19961219	DE 605878	A	19930120	199705
			EP 93400135	A	19930120	
US 5585039	A	19961217	US 935129	A	19930115	199705
			US 94219820	A	19940329	
			US 95570192	A	19951211	
US 5609795	A	19970311	US 935129	A	19930115	199716
			US 94219820	A	19940329	
			US 95468343	A	19950606	
JP 3152264	B2	20010403	JP 9322014	A	19930114	200121

Priority Applications (No Type Date): JP 9227463 A 19920120
Cited Patents: EP 318161; EP 332771

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 555114	A1	E	24	H01M-006/18	
Designated States (Regional): DE FR GB					
JP 5299119	A		21	H01M-010/40	
EP 555114	B1	E	29	H01M-006/18	
Designated States (Regional): DE FR GB					
DE 69305878	E			H01M-006/18	Based on patent EP 555114
US 5585039	A		16	H01B-001/00	Cont of application US 935129
					Cont of application US 94219820
US 5609795	A		16	H01B-001/00	Cont of application US 935129
					Div ex application US 94219820
JP 3152264	B2		12	H01M-010/40	Previous Publ. patent JP 5299119

Abstract (Basic): EP 555114 A

A novel solid polymer electrolyte of multiphase microstructure comprises a polymer matrix with an electrolyte disposed in it.

Pref. the matrix has a highly polar phase (HPP) and a less polar phase (LPP), with the electrolyte soln. in the HPP to form ion-conductive channels and the LPP forming a support phase; alternatively, the electrolyte may also be in the LPP as a fine mesh-like network to form a sec. ion-conductive channel.

Also claimed is prodn. of the solid electrolyte by either (A) impregnating a multiphase microstructure polymer matrix with an electrolyte (pref. metal salt) soln.; or (B) impregnating a matrix already contg. an electrolyte soln. with a solvent or electrolyte soln. so as to dissolve the electrolyte component.

USE/ADVANTAGE - High strength, solid electrolytes with sufficient ionic conductivity for use in high energy density (e.g. Li) batteries are obtd. simply at low cost.

Dwg.1/3

Abstract (Equivalent): EP 555114 B

A solid polymer electrolyte having a multiphase microstructure comprising a polymer matrix and an electrolyte solution disposed in said polymer matrix, characterised in that said multiphase microstructure comprises a highly polar phase including a highly polar polymeric component being impregnated with said electrolyte solution

and a less polar phase including a less polar polymeric component being less polar than said highly polar polymeric component, that said highly polar phase forms ion conductive channels, and said less polar phase forms a supporting structural phase, that at least one of said highly polar polymeric component includes a rubber-like material, and that said solid polymer electrolyte has an ionic conductivity over 10^{-4} S/cm.

(Dwg.1/3)

Abstract (Equivalent): US 5585039 A

A solid polymer electrolyte of a multiphase microstructure comprising a polymer matrix and a highly polar electrolyte solution disposed in said polymer matrix, wherein said multiphase microstructure comprises a high polar phase having a highly polar solid polymeric component and a less polar phase having a less polar solid polymeric component than said highly polar polymeric component selected from the group consisting of polystyrene, polypropylene, polyisobutene, polyethylene, polybutadiene, polyisoprene, polychloroprene, poly(alpha-methylstyrene), a polybutylmethacrylate, polybutylacrylate, poly(2-ethylhexylacrylate), polydibutylphthalate, polyvinylbutylether, polyvinyl butyral, polyvinyl formal, and copolymers of said polymeric components, wherein said highly polar phase is impregnated with said highly polar electrolyte solution to form ion conductive channels, and wherein said less polar phase forms a support phase which is composed of particle agglomerates and retains its particles shape appearances in the presence of said highly polar electrolyte.

Dwg.0/3

US 5609795 A

Making a solid polymer electrolyte comprises: making a polymer matrix having a multiphase microstructure; and impregnating the polymer matrix with a liq. electrolyte soln., where the multiphase microstructure comprises a high polar phase having a highly polar solid polymeric component and a less polar phase having a solid polymeric component that is less polar than the highly polar polymeric component and selected from the gp. consisting of polystyrene, polypropylene, polyisobutene, polyethylene, polybutadiene, polyisoprene, polychloroprene, poly(alpha-methylstyrene), a polybutylmethacrylate, polybutylacrylate, poly(2-ethylhexylacrylate), polydibutylphthalate, polyvinylbutylether, polyvinyl butyral, polyvinyl formal, and copolymers, mixts and derivs. of the less polar polymeric components.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-299119

(43) 公開日 平成5年(1993)11月12日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40		B		
C 0 8 K 3/00	K A A	7242-4 J		
C 0 8 L 101/00		7242-4 J		
H 0 1 B 1/06	A	7244-5 G		
H 0 1 M 6/18	E			

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 21 頁)

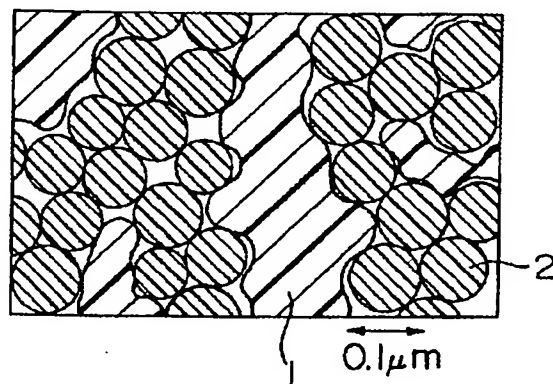
(21) 出願番号	特願平5-22014	(71) 出願人	000004226 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町一丁目1番6号
(22) 出願日	平成5年(1993)1月14日	(72) 発明者	松本 守彦 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日 本電信電話株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平4-27463	(72) 発明者	市野 敏弘 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日 本電信電話株式会社内
(32) 優先日	平4(1992)1月20日	(72) 発明者	西 史郎 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日 本電信電話株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 志賀 正武

(54) 【発明の名称】 高分子固体電解質及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 高イオン伝導率を有し、製造が容易でコストが安く、しかも機械的強度に優れた高分子固体電解質及びその製造方法を提供する。

【構成】 相分離構造を有する高分子マトリクス中に電解質溶液を含有してなることを特徴とする高分子固体電解質。この高分子マトリクスは、高極性高分子相と低極性高分子相からなり、この高極性高分子相には前記電解質溶液が含浸され、イオン導通路1を形成しており、また、低極性高分子相は支持相2を形成している。さらに、本発明の高分子固体電解質は、低極性高分子支持相中に網目状に電解質溶液が存在し、第2のイオン導通路3を形成していてもよい。相分離構造を有する高分子マトリクスを作製する工程と、その高分子マトリクス中に電解質溶液を含浸する工程からなる高分子固体電解質の製造方法。及び、相分離構造を有し、電解質を含んだ高分子マトリクスを作製する工程と、その電解質を含んだ高分子マトリクス中に電解質を溶解する液体を含浸する工程からなる高分子固体電解質の製造方法。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 相分離構造を有する高分子マトリクス中に、電解質溶液を含有してなることを特徴とする高分子固体電解質。

【請求項2】 前記相分離構造を有する高分子マトリクスが高極性高分子相と低極性高分子相からなり、前記電解質溶液が、その高極性高分子相に含浸されたことを特徴とする請求項1記載の高分子固体電解質。

【請求項3】 前記相分離構造を有する高分子マトリクスが高極性高分子相と低極性高分子相からなり、前記電解質溶液が、その高極性高分子相に含浸され、なおかつその低極性高分子相の一部にも存在することを特徴とする請求項1記載の高分子固体電解質。

【請求項4】 相分離構造を有する高分子マトリクスを作製した後、その高分子マトリクスに電解質溶液を含浸させることを特徴とする高分子固体電解質の製造方法。

【請求項5】 相分離構造を有し、電解質を含む高分子マトリクスを作製した後、その電解質を含む高分子マトリクスを作製した後、その高分子マトリクスに、電解質を溶解する液体を含浸させることを特徴とする高分子固体電解質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高分子固体電解質とその製造方法に関し、より詳しくは、リチウム電池などの高エネルギー密度電池に適用できる十分なイオン伝導率を有し、製造が容易でコストが安く、しかも機械的強度に優れた高分子固体電解質及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、小型、携帯電子機器用の電源として、高エネルギー密度を有し、なおかつ充電可能な電池のニーズが高まっている。このようなニーズを満たす電池の代表的な例がリチウム二次電池である。しかし、現在市販されているリチウム二次電池は、その内部に電解質として有機電解液を有しているため、液漏れ、デンドライトショート等に課題が残されている。そこで、電解質の固体化、即ち固体電解質を用いた全固体型電池の実現が強く望まれている。固体電解質としては、無機材料からなるものと高分子材料からなるものが知られているが、高分子固体電解質は大面積の加工が容易であることから、スパッタ法等の真空プロセスによって作製される無機固体電解質よりも、大容量化が可能であり、製造コストの低減も期待できる。また、高分子固体電解質は、柔軟なシート状等の種々の形状に加工することができるので、任意の形状の電池が作製可能になり、電子機器のカスタム化に貢献できる。

【0003】高分子固体電解質に関しては、これまでにポリエチレンオキシド等のポリエーテル類が盛んに研究されている (R. Spinder and D. F. Shriver, J. Amer. Chem. Soc., 21, 648 (1988))。これらは、高分子鎖の熱運動

2

(セグメント運動)に伴って、高分子鎖に包接されたイオンが移動するタイプ (ポリエーテルタイプ) の固体電解質である。また、最近では、極性高分子 (ポリアクリロニトリル) 中に、金属塩電解液を含浸したもの (M. Watanabe et al., J. Polym. Sci. Polym. Phys., 21, 939 (1983)) や、極性高分子、電解液、及び感光性架橋剤からなる液状混合物を紫外線照射により硬化させたもの (K. M. Abraham and M. Alamgir, J. Electrochem. Soc., 137, 1657 (1990)) 等の極性高分子タイプが報告されており、このタイプの固体電解質の中には、 10^{-3} S/cm のイオン伝導率を達成しているものもある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記ポリエーテルタイプの固体電解質では、室温付近での高分子鎖のセグメント運動に限界があるため、 10^{-4} S/cm を越える高イオン伝導率の発現は困難であった。さらに、高分子鎖の運動を大きくさせることによりイオン伝導率を向上させるためには、分子量を下げたり、高分子を軟化させる必要があるため、高分子固体電解質の機械的強度を大幅に低下させる結果を招いていた。また、極性高分子タイプの固体電解質では、極性高分子中に金属塩電解質を含浸することは、その極性高分子自体を可塑化することになるため、機械的強度は大幅に低下する。また、紫外線照射という危険でコスト高な工程を経るなど、製造方法にも問題を残していた。従って、本発明は、十分なイオン伝導率を有し、なおかつ製造が容易でコストが安く、しかも機械的強度に優れた高分子固体電解質と、その製造方法を提供することを目的としている。

【0005】

【課題を解決するための手段】かかる課題は、高極性高分子相と低極性高分子相とからなる相分離構造を有する高分子マトリクス中に、電解質溶液を含有してなることを特徴とする高分子固体電解質によって解決できる。また、そのような高分子固体電解質は、相分離構造を有する高分子マトリクスを作製した後、その高分子マトリクスに電解質溶液を含浸させる方法、または、相分離構造を有し、電解質を含む高分子マトリクスを作製した後、その電解質を含む高分子マトリクスを作製した後、その高分子マトリクスに、含まれた電解質を溶解する液体を含浸させる方法によって作製される。

【0006】以下に、本発明の高分子固体電解質を詳細に説明する。本発明の高分子固体電解質は、相分離構造を有する高分子マトリクス中に電解質溶液を含有してなることを特徴としており、この高分子固体電解質は、後に述べる製造方法の違いによって生じる形態の違いにより、3種類に分類することができる。即ち、低極性高分子粒子を凝集して形成された低極性高分子相 (支持相) と、高極性高分子粒子を凝集して形成された高極性高分子相に電解質溶液を含浸した無定形のイオン伝導路とか

3

らなり、その支持相が粒子形状を保持しているものと、同様に粒子形状を保持した支持相と、無定形のイオン伝導路、さらに支持相中に網目状に形成された第2のイオン伝導路からなるもの、及び低極性高分子粒子または低極性高分子と高極性高分子粒子または高極性高分子を溶媒に溶解した後、溶媒を除去したもので、ともに無定形な支持相とイオン伝導路を有するものの3種類である。以下に図面に従って説明する。

【0007】図1は、粒子形状を保持した高分子固体電解質の一例の構造を示す図であり、低極性高分子粒子としてポリスチレン/ポリブタジエンラテックス(SBR)粒子、高極性高分子粒子としてポリアクリロニトリル/ポリブタジエンラテックス(NBR)粒子を用いて作製した高分子固体電解質の超薄切片の断面を透過型電子顕微鏡で観察した結果を模式的に表した図である。図中1は、イオン伝導路であり、このイオン伝導路はNBR粒子凝集体に電解質溶液を含浸させて、無定形に形成されている。また、このイオン伝導路1は、粒子形状を保持したSBR凝集体からなる支持相2に取り囲まれている。ここで、ラテックス粒子とは、安定剤存在下で高分子粒子を分散媒体に分散させた高分子粒子分散液(ラテックス)から、その分散媒体を除去することによって得られた高分子粒子を意味し、その粒子表面には前記安定剤が残存しているものと定義する。

【0008】図2は、粒子形状を保持した高分子固体電解質のもう一つの形態を示す図であり、図1と同様にイオン伝導路1と支持相2を有し、さらに、支持相2中に網目状に電解質溶液からなる第2のイオン伝導路3が形成されている。図3は、均一な相からなる高分子固体電解質の一例を示す図であり、ともに無定形で均一に形成されたイオン伝導路1と支持相2の2相構造を有している。

【0009】ここに示したように、本発明の高分子固体電解質では、低極性高分子相からなる支持相2によって機械的強度が保たれ、イオン伝導路1を形成する高極性高分子相に含浸された電解質溶液及び/又は支持相2中に網目状に形成された第2のイオン伝導路3に存在する電解質溶液中のイオンの移動によってイオン伝導性が発揮されるため、従来の高分子固体電解質に比較して大幅なイオン伝導性の向上が達成される。

【0010】本発明の高分子固体電解質のイオン伝導路1を形成する高極性高分子相に用いられる高極性高分子成分としては、電解質溶液を含浸できる極性の高い高分子であれば特に限定されず、例えば、次のような高分子が単独あるいは混合されて用いられる：ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメタクリル酸(及び金属塩)、ポリアクリル酸(及び金属塩)、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニリデン、ポ

4

リエチレンイミン、ポリメタクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルピロリドン、及びこれらの誘導体。また、これらの高極性高分子成分を含む共重合体、例えばポリアクリロニトリル/ポリブタジエン共重合体、ポリアクリロニトリル/ポリスチレン共重合体、ポリアクリロニトリル/ポリブタジエン/ポリスチレン共重合体、ポリアクリロニトリル/ポリイソブレン共重合体等は、あらゆる種類の電解質溶液を多量に含浸することができるので、上記高極性高分子成分として好適に使用することができる。中でも、ポリアクリロニトリル/ポリブタジエン共重合体、ポリアクリロニトリル/ポリイソブレン共重合体は、柔軟でゴム弾性を持つため、電極と良好な密着性を示すため特に好ましい。これらの共重合体中の高極性高分子成分、上記の例ではポリアクリロニトリル成分の含有率は、10重量%以上であることが好ましい。

【0011】一方、本発明の高分子固体電解質の支持相2を形成する低極性高分子相に用いられる低極性高分子成分としては、高極性の液体である電解質溶液の含浸が無視できる程度に少ない材料、即ち極性の低い高分子であれば特に限定されず、例えば炭化水素系高分子やその共重合体が好適である。具体的には、次のような高分子が挙げられる：ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリイソブテン、ポリエチレン、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリクロロブレン、ポリ(α -メチルスチレン)、ポリブチルメタクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリ(2-エチルヘキシルアクリレート)、ポリジブチルフタレート、ポリビニルブチルエーテル、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、及びこれらの誘導体並びにこれらの成分を含む共重合体。これらのうち、特にポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリクロロブレン等の共役ジエン結合を含むポリマーから作製した高分子固体電解質は、柔軟でゴム弾性を持ち、電極と良好な密着性を示すことから好適である。

【0012】本発明の高分子固体電解質のイオン伝導路1を形成する電解質溶液の構成要素である電解質は、作製する高分子固体電解質の用途によって異なり、特に限定されない。例えば、リチウム電池への応用を考えると、 LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiNbF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{Li}(\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2)$ 等のリチウム塩が単独あるいは混合して用いられる。また、この電解質溶液の溶媒は、使用する電解質を溶解するものなら特に限定されないが、同様にリチウム電池への応用を考えると、上記のリチウム塩を溶解する溶媒、例えば、ポリピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサラン、メチルアセテート等の

5

非プロトン性極性溶媒及びこれらの混合物が好適に用いられる。なお、この電解質溶液の濃度は、重量モル濃度で0.01~5mol/kgとするのが好ましい。

【0013】また、本発明の高分子固体電解質を構成する高極性あるいは低極性高分子成分は、極性有機成分を含んでいてもよい。この極性有機成分は、高分子粒子を分散媒体に分散させた際、界面活性作用を発揮して高分子粒子の分散を助ける働きをするもので、高分子鎖にカルボキシル基を導入するカルボキシル変性が最も一般に知られている。その極性有機成分は、高分子鎖あるいは高分子粒子を構成する高分子分子鎖中に共有結合により直接組み込まれるが、例えば、次のようなものが単独あるいは混合して用いられる：アクリル酸及びその金属塩、メタクリル酸及びその金属塩、エタクリル酸及びその金属塩、イタコン酸及びその金属塩、スチレンスルホン酸及びその金属塩、エチレンスルホン酸及びその金属塩、不飽和脂肪酸及びその金属塩、酢酸ビニル、アクリロニトリル等。これらの極性有機成分は、共重合、グラフト重合という形で、あるいは高分子粒子主成分の官能基に直接反応させて、共有結合により高分子粒子に組み込まれている。また、高分子粒子の主成分を、硫酸等で処理して極性有機成分を導入してもよい。

【0014】さらに、本発明の高分子固体電解質を構成する高極性あるいは低極性高分子成分は、架橋成分を含んでいてもよい。この架橋成分は、高分子粒子間、高分子粒子内、高分子鎖間、あるいは高分子鎖内で架橋構造を形成、高分子マトリクスの機械的強度を向上させる働きをするものである。その架橋成分は、高分子成分あるいは高分子粒子を構成する分子鎖に2種類以上の極性有機成分を共有結合させることによって導入される。即ち、2種類以上の極性有機成分を有する高分子成分、高分子粒子を加熱することにより、高分子粒子内及び高分子粒子間に架橋反応を起こさせ架橋成分を形成させる。このような架橋反応としては、エステル化反応、アミド化反応、エポキシ基開環反応等が挙げられる。この架橋を分子間あるいは分子内で行わせるためには、アミド基、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基2種類以上を高分子鎖に持たせればよい。そのような高分子を自己架橋性高分子と呼ぶ。例えば、前述の高分子粒子主成分のモノマーと、架橋性モノマー2種類以上を共重合させれば、自己架橋性高分子を得ることができる。その架橋性モノマーとしては、特に限定しないが、アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル等が好適に使用される。

【0015】さらに、本発明の高分子固体電解質を構成する高極性あるいは低極性高分子相には、安定剤が含ま

6

れていてもよい。その安定剤としては、高分子粒子分散液を安定させる機能を有するものなら特に限定されないが、界面活性剤が好適であり、例えば、次のようなものが挙げられる：脂肪酸金属塩、アルキルベンゼンスルホン酸金属塩、アルキル硫酸金属塩、ジオクチルスルホコハク酸金属塩、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリル酸エステル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体、ポリエーテル変性シリコンオイル、及びこれらの混合物。また、安定剤として、分散媒体溶解性高分子等を単独あるいは上記界面活性剤と併用して使用してよい。この分散媒体溶解性高分子は、分散媒体によって異なるが、例えば、水を分散媒体とした場合には、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸金属塩、メチルセルロース、ポリオキシエチレン、ポリビニルピロリドン等が単独あるいは混合して好適に用いられる。

【0016】次に、本発明の高分子固体電解質の製造方法について説明する。本発明の高分子固体電解質の製造方法は、高極性高分子成分と低極性高分子成分からなる高分子マトリクスを作製する工程と、その高分子マトリクスに電解質溶液を含浸させる工程とから成り立っている。その高分子マトリクスを作製する工程においては、次の3種類の方法が採用される。方法A：高極性高分子粒子と低極性高分子粒子を分散媒体に分散させた高分子粒子分散液から、その分散媒体を除去し、高分子マトリクスを作製する方法。方法B：高極性高分子粒子と低極性高分子粒子を分散媒体に分散させた高分子粒子分散液から、その分散媒体を除去し、高分子マトリクスを作製した後、その高分子マトリクスを溶媒に溶解し、さらにその溶媒を除去して再び高分子マトリクスを作製する方法。方法C：高極性高分子と低極性高分子を溶媒に溶解し、その溶媒を除去することによって高分子マトリクスを作製する方法。

【0017】また、その高分子マトリクスに電解質溶液を含浸させる工程においても、次の2種類の方法が採用される。

方法a：高分子マトリクスを作製した後に電解質溶液を含浸させる方法。

方法b：高分子マトリクスを作製する工程において、高分子粒子分散液あるいは高分子溶液に電解質を溶解しておき、分散媒体あるいは溶媒を除去して電解質を含んだ高分子マトリクスを作製し、その後、電解質を溶解する液体を含浸させる方法。

【0018】高分子マトリクスを作製する工程において、上記方法A、B、Cいずれを採用した場合でも、各々について方法aあるいはbの2通りの、電解質溶液を含浸させる工程を組み合わせることができるので、本発明の高分子固体電解質の製造方法は、それらを組み合わ

せた6通りの方法を取ることができる。それら各々の製造方法について、以下に詳細に説明する。

【0019】〔製造方法1（方法Aと方法aの組合せ）〕

この方法は、高極性高分子粒子と低極性高分子粒子を分散媒体に分散させた高分子粒子分散液から分散媒体を除去し、高分子マトリクスを作製した後、電解質溶液を含浸させるものである。原料となる高分子粒子分散液の作製方法は、高極性高分子と低極性高分子とで違いはなく、具体的には、水系分散媒体中で、モノマーを乳化重合させて作製するのが好ましい。この乳化重合による高分子分散液の作製方法は一般的に知られており、以下に概説するような方法である。水中に界面活性剤を臨界ミセル濃度以上に加え、主成分モノマーを導入すると、主成分モノマーの一部は界面活性剤ミセル内部に取り込まれる。水溶性の重合開始剤（例えば、過硫酸金属塩等）を加え、加熱すると重合開始剤ラジカルが発生し、これがモノマーで満たされたミセルに入り込むと、主成分モノマーが重合して高分子粒子が合成される。この重合反応により高分子粒子が成長している間、主成分モノマーは乳化されたモノマー滴から水中溶解を経て、反応場であるミセルに供給される。適当な時間が経過した後、冷却することにより、重合反応を終了させ、高分子粒子分散液を得る。

【0020】高分子粒子の径は、重合時間を調整することで制御でき、その粒径を0.01~500 μ mに調整したものが好適に用いられる。また、この反応混合液は極性有機成分モノマーや架橋成分モノマーを含んでいてもよく、その場合、それらの極性有機成分モノマーや架橋成分モノマーも、反応場であるミセルにおいて重合反応を起こし、主成分との共重合体が得られる。この極性有機成分は、主成分との相溶性が低いので、高分子粒子の外周近くに、より多く分配される。主成分と極性有機成分の構成比は、特に限定されないが、主成分高分子を20%以上含むのが望ましい。作製した高分子粒子分散液には、さらに界面活性剤、分散媒体可溶高分子等の安定剤を加えてもよい。また、この高分子分散液は、アルコール等の極性溶媒中、分散重合で製造しても良いし（Y. Almog, et al., British Polymer Journal, 14, 13 (1982)）、さらに、この高分子分散液は、高分子溶液を分散媒体に展開、分散させて粒子化し、安定剤により安定化させて作製してもよい。

【0021】上記のようにして作製した低極性高分子分散液と高極性高分子分散液を所望の比で混合し、機械的に攪拌する。次に、その混合分散液を基板上にキャストし、加熱乾燥により分散媒体を除去して、高分子粒子の凝集体からなるフィルム状の高分子マトリクスを得ることができる。その加熱方法は通常の方法でよく、減圧状態で行ってもよい。しかし、均一な高分子マトリクスを作製するには、用いた高分子粒子の成分のガラス転位温

度以上に加熱することが好ましい。

【0022】高極性高分子粒子と低極性高分子粒子の混合比率は、特に限定されないが、高イオン伝導性と、機械的強度の両方を発現させるには、どちらも10重量%以上混合するのが好ましい。高分子粒子として、架橋成分を有する自己架橋型高分子粒子を用いた場合には、上述したような分散媒体の除去を行なう際に、加熱により高分子粒子内または高分子粒子間で架橋反応を起こすことになる。この架橋構造の導入により、得られる高分子固体電解質の機械的強度が向上する。また、この架橋反応を起こさせるためには、100℃以上に加熱するのが好ましい。また、必要に応じて加圧プレスして、高分子マトリクスを任意の形状に成形してもよい。一方、用いた分散媒体が、その固体電解質を使用する環境、例えば電池等に対して悪影響を与えるときには、その分散媒体の沸点以上に加熱するか、加熱と減圧処理を組み合わせ、分散媒体を完全に除去するのが好ましい。このようにして作製した高分子マトリクスを、電解質溶液中に浸漬して、その電解質溶液を高分子マトリクス中含浸させる。含浸させる電解質溶液の量は、高分子マトリクスを電解質溶液に浸漬する時間によって制御できるが、得られた高分子固体電解質に対して10重量%以上含浸させるのが好適である。

【0023】〔製造方法2（方法Aと方法bの組合せ）〕

この方法は、高極性高分子粒子と低極性高分子粒子を分散媒体に分散させた電解質を溶解した高分子粒子分散液から分散媒体を除去し、電解質を含む高分子マトリクスを作製した後、電解質を溶解する溶媒を含浸させるものである。原料となる電解質を溶解した高分子粒子分散液の作製方法は、予め高極性高分子分散液と低極性高分子分散液のどちらか一方または両方に電解質を溶解させ、それらの分散液を混合しても良いし、まず高極性高分子分散液と低極性高分子分散液を混合し、その混合分散液に電解質を溶解しても良い。なお、これらの高分子分散液の作製方法は、製造方法1と同様である。

【0024】このようにして作製された電解質を溶解した高分子分散液から分散媒体を除去して電解質を含んだ高分子マトリクスを作製する。その方法は、製造方法1と同様である。次に、この電解質を含んだ高分子マトリクスを、含まれている電解質を溶解する液体の中に浸漬して、その液体溶媒を含浸させるとともに、含まれている電解質を溶解させ、高分子固体電解質とする。含浸させる液体溶媒の量は、浸漬時間によって制御されるが、得られた高分子固体電解質の10重量%以上とするのが好ましい。ここで、含浸させる液体は、溶媒単独でも良いし、高分子マトリクスに含まれている電解質と同種のあるいは異種の電解質を含む電解質溶液であってもよい。

【0025】〔製造方法3（方法Bと方法aの組合

せ)]

この方法は、高極性高分子粒子と低極性高分子粒子を分散媒体に分散させた高分子粒子分散液から分散媒体を除去し、高分子マトリクスを作製した後、その高分子マトリクスを溶媒に溶解し、その溶媒を除去して再び高分子マトリクスとした後、電解質溶液を含浸させるものである。高分子分散液の作製方法、及びその分散液からの高分子マトリクスの作製方法は、製造方法1と同様である。

【0026】次に、得られた高分子マトリクスを低あるいは中極性の溶媒に溶解した後、その溶媒を除去して再び高分子マトリクスを作製する。ここで、高分子マトリクスを溶解する溶媒は、例えばニトロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン、クロロホルム、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサン、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ジメチルアセトアミド、ジオキサン、アセトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 2-ジメトキシエタン、メチルアセテート、エチルアセテート、ブチルアセテート、プロパノール、イソプロパノール等が好適に用いられる。これらの溶媒の除去方法は、加熱によるのが好ましく、常圧下でも減圧下でも良い。また、好ましくは、高分子マトリクス成分の、ガラス転位温度以上に加熱するのが好ましい。また、高分子マトリクスの溶解に使用した溶媒が、その固体電解質を使用する環境、例えば電池等に対して悪影響を与えるときには、その溶媒の沸点以上に加熱するか、加熱と減圧処理を組み合わせ、その溶媒を完全に除去するのが好ましい。このようにして、再び作製した高分子マトリクスを電解質溶液に浸漬して、その電解質溶液を含浸させる。含浸させる電解質溶液の量は、得られた高分子固体電解質に対して10重量%以上とするのが好ましい。

【0027】【製造方法4 (方法Bと方法bの組合せ)]

この方法は、高極性高分子粒子と低極性高分子粒子を分散媒体に分散させた電解質を溶解した高分子粒子分散液から分散媒体を除去し、電解質を含む高分子マトリクスを作製した後、その電解質を含む高分子マトリクスを溶媒に溶解し、その溶媒を除去して再び電解質を含む高分子マトリクスとした後、その電解質を溶解する溶媒を含浸させるものである。電解質を含む高分子分散液の作製方法、及びその分散液からの電解質を含む高分子マトリクスの作製方法は、製造方法2と同様である。次に、得られた電解質を含む高分子マトリクスを低あるいは中極性の溶媒に溶解した後、その溶媒を除去して再び電解質を含む高分子マトリクスを作製する。この作製方法は、製造方法3におけるものと同様である。このようにして、再び作製した電解質を含む高分子マトリクスをその電解質を溶解する溶媒に浸漬して、その溶媒を含浸させる。含浸させる溶媒の量は、得られた高分子固体電解質

に対して10重量%以上とするのが好ましい。

【0028】【製造方法5 (方法Cと方法aの組合せ)]

この方法は、高極性高分子成分と低極性高分子成分を溶媒に溶解し、その溶媒を除去して高分子マトリクスとした後、電解質溶液を含浸させるものである。まず、所望の重量比の高極性高分子成分と低極性高分子成分を溶媒に溶解する。その溶媒としては、低あるいは中極性の溶媒が好適に使用され、例えばニトロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン、クロロホルム、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサン、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ジメチルアセトアミド、ジオキサン、アセトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 2-ジメトキシエタン、メチルアセテート、エチルアセテート、ブチルアセテート、プロパノール、イソプロパノール等が好適に用いられる。

【0029】高極性高分子成分と低極性高分子成分の混合割合は、特に限定されないが、高イオン伝導性と、機械的強度の両方を発現させるには、どちらも10重量%以上混合するのがこのましい。次に、これらの溶媒を除去して高分子マトリクスを作製するが、その除去方法は、加熱によるのが好ましく、常圧下でも減圧下でも良い。また、好ましくは、高分子マトリクス成分の、ガラス転位温度以上に加熱するのが好ましい。また、高分子マトリクスの溶解に使用した溶媒が、その固体電解質を使用する環境、例えば電池等に対して悪影響を与えるときには、その溶媒の沸点以上に加熱するか、加熱と減圧処理を組み合わせ、その溶媒を完全に除去するのが好ましい。高分子として、架橋成分を有する自己架橋型高分子を用いた場合には、上述したような溶媒の除去を行なう際に、加熱により高分子内または高分子間で架橋反応を起こすことになる。この架橋構造の導入により、得られる高分子固体電解質の機械的強度が向上する。また、この架橋反応を起こさせるためには、100℃以上に加熱するのが好ましい。また、必要に応じて加圧プレスして、高分子マトリクスを任意の形状に成形してもよい。このようにして作製した高分子マトリクスを電解質溶液に浸漬して、その電解質溶液を含浸させる。含浸させる電解質溶液の量は、得られた高分子固体電解質に対して10重量%以上とするのが好ましい。

【0030】【製造方法6 (方法Cと方法bの組合せ)]

この方法は、高極性高分子と低極性高分子及び電解質を溶媒に溶解し、その溶媒を除去して電解質を含む高分子マトリクスとした後、その電解質を溶解する溶媒を含浸させるものである。まず、所望の重量比の高極性高分子と低極性高分子及び電解質を溶媒に溶解する。その方法及び用いる溶媒は、製造方法5と同様である。次に、その溶媒を除去して電解質を含む高分子マトリクスを作製するが、その溶媒除去方法は製造方法5と同様である。

このようにして作製した電解質を含む高分子マトリクスをその電解質を溶解する溶媒に浸漬して、その溶媒を含浸させるとともに、含まれた電解質を溶解する。含浸させる溶媒の量は、得られた高分子固体電解質に対して10重量%以上とするのが好ましい。

【0031】このような製造方法によれば、高分子粒子の分散、高分子の溶解、溶媒除去、及び液の含浸等の簡易でコストの低い操作によって上記の優れた特性を持つ高分子固体電解質を製造することが可能になる。

【0032】なお、本発明の高分子固体電解質は、上記の製造方法のいずれを採用するかによって、得られる高分子固体電解質の微細構造が異なることがわかってい10る。製造方法1で製造した高分子固体電解質は、図1に示したような、電解質溶液が含浸された無定形の高極性高分子相（イオン伝導路1）と粒子形状を残した低極性高分子相（支持相2）からなる相分離構造を有している。製造方法2で製造した高分子固体電解質は、図2に示したような、電解質溶液が含浸された無定形の高極性高分子相（イオン伝導路1）と粒子形状を残した低極性高分子相（支持相2）からなる相分離構造を有し、さら20に、その支持相2中に網目状に形成された電解質溶液からなる第2のイオン伝導路3を有している。製造方法3から6で製造した高分子固体電解質は、図3に示したような、電解質溶液が含浸された無定形の高極性高分子相（イオン伝導路1）と、やはり無定形の低極性高分子相（支持相2）からなる均一な2相分離構造を有している。

【0033】これは、製造方法1及び2では、高分子粒子分散液から分散媒体を除去して作製した高分子粒子凝集体からなる高分子マトリクスを材料としているため、30基となる高分子粒子の形状が残存していると考えられる。また、製造方法2で作製した場合、高分子粒子分散液中に溶解した電解質が、分散媒体を除去した際に、高極性高分子相だけでなく低極性高分子粒子（例えばSBR粒子）間にも残るため、次に溶媒を含浸させたときに、その粒子間に残った電解質が溶解し、電解質溶液からなる第2のイオン伝導路を形成するものと考えられる。この第2のイオン伝導路の存在は、透過型電子顕微鏡の結果から確認されている。また、高極性高分子成分または粒子と、低極性高分子成分または粒子を、一度溶媒に溶解してから形成した高分子マトリクスは、図3に示すような無定形な相を形成なしている。

【0034】実施例

以下に、本発明を実施例によってさらに詳しく説明するが、本発明の内容は、それらの例に限られるものではない。なお、各実施例で用いた材料のうち、低極性高分子、低極性高分子粒子、高極性高分子、及び高極性高分子粒子中のブタジエン含有率、低極性高分子粒子と高極性高分子粒子の混合比率、低極性高分子成分と高極性高分子成分の混合比率、電解質溶液の電解質と溶媒の種類

及びその含浸率、さらに、得られた高分子固体電解質のイオン伝導率については、表にまとめて示してある。表中、HPPは高極性高分子、LPPは低極性高分子を意味する。変性の項目は、極性有機成分及び架橋成分の有無を示すものであり、Aは、極性有機成分のうち、カルボキシル変性成分を含有していることを表しており、Bは、架橋成分を含有していることを表している。また、電解質溶液の溶媒の項で、 γ -BLは γ -ブチロラクトン、ECはエチレンカーボネート、PCはプロピレンカーボネート、DMEは1,2-ジメトキシエタン、2-MeTHFは2-メチルテトラヒドロフランを表すものとする。平均粒子径は、動的光散乱測定により求めた値である。

【0035】【製造方法1による実施例】

（実施例1～17）カルボキシル変性したポリスチレン/ブタジエン共重合体系ラテックス（日本ゼオン社製Nipol LX424）と、カルボキシル変性したポリアクリロニトリル/ブタジエン共重合体系ラテックス（日本ゼオン社製Nipol 1571）を固形分重量比が表1のようになるように混合した。次に、この混合したラテックスをガラスシャーレ上に展開し、3時間常温、常圧で乾燥後、24時間105℃、真空（0.01 Torr以下）でさらに乾燥させ、ゴム状の高分子マトリクスフィルムを得た。次に、このフィルムを、表2に示した組成の1mol/lの電解質溶液に浸漬し、本発明の高分子固体電解質を得た。この高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。なお、以下の実施例における電解質溶液中の電解質濃度は、すべて本実施例と同じであり、1mol/lである。

【0036】（実施例18～20）カルボキシル変性したポリスチレン/ブタジエン共重合体系ラテックス（日本ゼオン社製Nipol LX424）と、ポリアクリロニトリル/ブタジエン共重合体系ラテックス（日本ゼオン社製Nipol 1551）を固形分重量比が表1のようになるように混合した。その後の工程は、実施例1～17と同様である。得られた高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。（実施例21～23）ポリスチレン/ブタジエン共重合体系ラテックス（日本ゼオン社製Nipol LX110）と、カルボキシル変性したポリアクリロニトリル/ブタジエン共重合体系ラテックス（日本ゼオン社製Nipol 1571）を固形分重量比が表1のようになるように混合した。その後の工程は、実施例1～17と同様である。得られた高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

【0037】（実施例24～26）ポリスチレン/ブタジエン共重合体系ラテックス（日本ゼオン社製Nipol LX110）と、ポリアクリロニトリル/ブタジエン共重合体系ラテックス（日本ゼオン社製Nipol 15

51)を固形分重量比が表1のようになるように混合した。その後の工程は、実施例1~17と同様である。得られた高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

【0038】(実施例27~29)自己架橋成分を有するポリスチレン/ブタジエン共重合体系ラテックス(日本ゼオン社製Nipol2750X5)と、カルボキシル変性したポリアクリロニトリル/ブタジエン共重合体*

*系ラテックス(日本ゼオン社製Nipol11571)を固形分重量比が表1のようになるように混合した。その後の工程は、実施例1~17と同様である。得られた高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

【0039】◎

【表1】

実施例 番号	LPP 粒子			HPP 粒子			LPP/ HPP 重量比
	平均粒径 (μm)	ブタジエン 量(wt%)	変性	平均粒径 (μm)	ブタジエン 量(wt%)	変性	
1	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
2	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
3	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
4	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
5	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
6	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
7	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
8	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
9	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
10	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
11	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
12	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
13	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
14	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
15	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
16	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	70/30
17	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	70/30
18	0.15	50.00	A	0.19	60.00		30/70
19	0.15	50.00	A	0.19	60.00		30/70
20	0.15	50.00	A	0.19	60.00		50/50
21	0.05	70.00		0.14	60.00	A	30/70
22	0.05	70.00		0.14	60.00	A	30/70
23	0.05	70.00		0.14	60.00	A	50/50
24	0.05	70.00		0.19	60.00		30/70
25	0.05	70.00		0.19	60.00		30/70
26	0.05	70.00		0.19	60.00		50/50
27	0.10	50.00	B	0.14	60.00	A	30/70
28	0.10	50.00	B	0.14	60.00	A	30/70
29	0.10	50.00	B	0.14	60.00	A	50/50

【0040】◎

【表2】

実施例 番号	電解質溶液			イオン電導率 (S/cm)
	電解質	溶媒	含浸率 (wt%)	
1	LiPF ₆	γ-BL	58.80	1.2 E-3
2	LiBF ₄	γ-BL	57.00	1.0 E-3
3	LiClO ₄	γ-BL	59.60	1.4 E-3
4	LiClO ₄	γ-BL/DME	65.00	2.8 E-3
5	LiClO ₄	PC	46.00	3.7 E-4
6	LiClO ₄	PC/EC	45.00	4.0 E-4
7	LiAsF ₆	PC/EC	43.00	3.2 E-4
8	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	63.00	2.3 E-3
9	LiClO ₄	γ-BL	48.60	8.1 E-4
10	LiPF ₆	γ-BL	47.80	8.6 E-4
11	LiBF ₄	γ-BL	48.00	5.6 E-4
12	LiCF ₃ SO ₃	γ-BL	47.10	7.0 E-4
13	LiClO ₄	γ-BL/DME	60.50	2.2 E-3
14	LiClO ₄	PC/DME	62.70	2.7 E-3
15	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	58.00	2.3 E-3
16	LiClO ₄	γ-BL/DME	50.70	1.3 E-3
17	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	49.00	1.0 E-3
18	LiClO ₄	γ-BL	56.00	1.0 E-3
19	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	59.60	2.2 E-3
20	LiClO ₄	γ-BL/DME	55.60	1.9 E-3
21	LiClO ₄	γ-BL	55.00	1.2 E-3
22	LiAsF ₆	EC/2Me-TMF	61.00	2.1 E-3
23	LiClO ₄	γ-BL/DME	58.00	1.3 E-3
24	LiClO ₄	γ-BL	57.30	9.6 E-4
25	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	61.80	2.1 E-3
26	LiClO ₄	γ-BL/DME	58.00	1.3 E-3
27	LiClO ₄	γ-BL	55.00	1.0 E-3
28	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	59.30	1.0 E-3
29	LiClO ₄	γ-BL/DME	60.10	9.8 E-4

【0041】【製造方法2による実施例】

(実施例30～45) カルボキシル変性したポリスチレン/ブタジエン共重合体系ラテックス(日本ゼオン社製Nipol LX424)と、カルボキシル変性したポリ
40 アクリロニトリル/ブタジエン共重合体系ラテックス(日本ゼオン社製Nipol 1571)を固形分重量比が表3のようになるように混合し、さらにその混合したラテックス中に、表4に示した電解質を、混合ラテックスの単位固形成分重量に対して0.5mol溶解させた。次に、この混合したラテックスをガラスシャーレ上に展開し、3時間常温、常圧で乾燥後、24時間105℃、真空(0.01 Torr以下)でさらに乾燥させ、ゴム状の高分子マトリクスフィルムを得た。次に、このフィルムを、表4に示した溶媒中に浸漬し、本発明の高

分子固体電解質を得た。この高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

【0042】(実施例46～48) カルボキシル変性したポリスチレン/ブタジエン共重合体系ラテックス(日本ゼオン社製Nipol LX424)と、ポリアクリロ
ニトリル/ブタジエン共重合体系ラテックス(日本ゼオン社製Nipol 1551)を固形分重量比が表3のようになるように混合し、さらにその混合したラテックス中に、表4に示した電解質を、混合ラテックスの単位固形成分重量に対して0.5mol溶解させた。その後の工程は、実施例30～45と同様である。得られた高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

【0043】(実施例49～51) ポリスチレン/ブタ

17

ジエン共重合体系ラテックス（日本ゼオン社製Nipol LX110）と、カルボキシル変性したポリアクリロニトリル／ブタジエン共重合体系ラテックス（日本ゼオン社製Nipol 11571）を固形分重量比が表3のようになるように混合し、さらにその混合したラテックス中に、表4に示した電解質を、混合ラテックスの単位固形成分重量に対して0.5mol溶解させた。その後の工程は、実施例30～45と同様である。得られた高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

【0044】（実施例52～54）ポリスチレン／ブタジエン共重合体系ラテックス（日本ゼオン社製Nipol LX110）と、ポリアクリロニトリル／ブタジエン共重合体系ラテックス（日本ゼオン社製Nipol 11571）を固形分重量比が表3のようになるように混合し、さらにその混合したラテックス中に、表4に示した電解質を、混合ラテックスの単位固形成分重量に対して

18

0.5mol溶解させた。その後の工程は、実施例30～45と同様である。得られた高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

【0045】（実施例55～57）自己架橋成分を含有するポリスチレン／ブタジエン共重合体系ラテックス（日本ゼオン社製Nipol 12570X5）と、カルボキシル変性したポリアクリロニトリル／ブタジエン共重合体系ラテックス（日本ゼオン社製Nipol 11571）を固形分重量比が表3のようになるように混合し、さらにその混合したラテックス中に、表4に示した電解質を、混合ラテックスの単位固形成分重量に対して0.5mol溶解させた。その後の工程は、実施例30～45と同様である。得られた高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

【0046】◎

【表3】

10

実施例 番号	LPP 粒子			HPP 粒子			LPP/ HPP 重量比
	平均粒径 (μm)	ブタジエン 量(wt%)	変性	平均粒径 (μm)	ブタジエン 量(wt%)	変性	
30	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
31	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
32	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
33	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
34	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
35	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
36	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
37	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
38	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
39	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
40	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
41	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
42	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
43	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
44	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	70/30
45	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	70/30
46	0.15	50.00	A	0.19	60.00		30/70
47	0.15	50.00	A	0.19	60.00		30/70
48	0.15	50.00	A	0.19	60.00		50/50
49	0.05	70.00		0.14	60.00	A	30/70
50	0.05	70.00		0.14	60.00	A	30/70
51	0.05	70.00		0.14	60.00	A	50/50
52	0.05	70.00		0.19	60.00		30/70
53	0.05	70.00		0.19	60.00		30/70
54	0.05	70.00		0.19	60.00		50/50
55	0.10	50.00	B	0.14	60.00	A	30/70
56	0.10	50.00	B	0.14	60.00	A	30/70
57	0.10	50.00	B	0.14	60.00	A	50/50

[0047] ◎

【表4】

実施例 番号	電解質溶液			イオン電導率 (S/cm)
	電解質	溶媒	含浸率 (wt%)	
30	LiClO ₄	γ-BL	58.00	1.8E-3
31	LiBF ₄	γ-BL	57.00	9.9E-4
32	LiCF ₃ SO ₃	γ-BL	55.40	8.8E-4
33	LiClO ₄	γ-BL/DME	60.90	1.8E-3
34	LiClO ₄	PC	45.00	5.0E-4
35	LiClO ₄	PC/DME	61.00	1.9E-3
36	LiAsF ₆	PC/EC	45.60	5.2E-4
37	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	62.00	1.8E-3
38	LiClO ₄	γ-BL	50.60	9.8E-4
39	LiBF ₄	γ-BL	50.90	1.2E-3
40	LiCF ₃ SO ₃	γ-BL	49.80	1.0E-3
41	LiClO ₄	γ-BL/DME	58.30	1.2E-3
42	LiClO ₄	PC/DME	60.30	1.0E-3
43	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	61.00	1.9E-3
44	LiClO ₄	γ-BL/DME	51.00	8.9E-4
45	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	48.90	1.1E-3
46	LiClO ₄	γ-BL	51.90	1.2E-3
47	LiAsF ₆	EC/2Me-TMF	49.80	1.0E-3
48	LiClO ₄	γ-BL/DME	58.20	1.2E-3
49	LiClO ₄	γ-BL	60.00	1.2E-3
50	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	61.00	2.3E-3
51	LiClO ₄	γ-BL/DME	53.00	8.9E-4
52	LiClO ₄	γ-BL	49.00	1.1E-3
53	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	51.90	1.2E-4
54	LiClO ₄	γ-BL/DME	49.80	2.1E-3
55	LiClO ₄	γ-BL	58.20	1.4E-3
56	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	57.00	1.2E-3
57	LiClO ₄	γ-BL/DME	61.00	2.1E-3

【0048】【製造方法3による実施例】

(実施例58～74) カルボキシル変性したポリスチレン/ブタジエン共重合体系ラテックス (日本ゼオン社製 Nipol LX424) と、カルボキシル変性したポリ
40 アクリロニトリル/ブタジエン共重合体系ラテックス
(日本ゼオン社製 Nipol 1571) を固形分重量比
が表5のようになるように混合した。次に、この混合し
たラテックスをガラスシャーレ上に展開し、3時間常
温、常圧で乾燥後、24時間105℃、真空(0.01
Torr以下)でさらに乾燥させ、ゴム状の高分子マト
リクスフィルムを得た。次に、このフィルムを溶媒(テ
トラヒドロフラン)中に溶解させ、高分子溶液を作製し
た。この高分子溶液中の溶媒を上述の乾燥方法と同じ条
件で除去し、高分子マトリクスフィルムを得た。さら

に、このフィルムを、表6に示した組成の電解質溶液中
に浸漬し、本発明の高分子固体電解質を得た。この高
分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機
40 械的強度を示した。

【0049】(実施例75～77) カルボキシル変性し
たポリスチレン/ブタジエン共重合体系ラテックス (日
本ゼオン社製 Nipol LX424) と、ポリアクリロ
ニトリル/ブタジエン共重合体系ラテックス (日本ゼ
オン社製 Nipol 1551) を固形分重量比が表5のよ
うになるように混合した。その後の工程は、実施例58
～74と同様である。得られた高分子固体電解質フィ
50 ルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

【0050】(実施例78～80) ポリスチレン/ブ
タジエン共重合体系ラテックス (日本ゼオン社製 Nipol

ILX110)と、カルボキシル変性したポリアクリロニトリル/ブタジエン共重合体系ラテックス(日本ゼオン社製Nipol1571)を固形分重量比が表5のようになるように混合した。その後の工程は、実施例58~74と同様である。得られた高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

【0051】(実施例81~83)ポリスチレン/ブタジエン共重合体系ラテックス(日本ゼオン社製Nipol1X110)と、ポリアクリロニトリル/ブタジエン共重合体系ラテックス(日本ゼオン社製Nipol1551)を固形分重量比が表5のようになるように混合した。その後の工程は、実施例58~74と同様である。得られた高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保

ち、十分な機械的強度を示した。

【0052】(実施例84~86)自己架橋成分を有するポリスチレン/ブタジエン共重合体系ラテックス(日本ゼオン社製Nipol2750X5)と、カルボキシル変性したポリアクリロニトリル/ブタジエン共重合体系ラテックス(日本ゼオン社製Nipol1571)を固形分重量比が表5のようになるように混合した。その後の工程は、実施例58~74と同様である。得られた高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

【0053】◎

【表5】

実施例 番号	LPP 粒子			HPP 粒子			LPP/ HPP 重量比
	平均粒径 (μm)	ブタジエン 量(wt%)	変性	平均粒径 (μm)	ブタジエン 量(wt%)	変性	
58	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
59	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
60	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
61	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
62	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
63	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
64	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
65	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
66	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
67	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
68	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
69	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
70	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
71	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
72	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
73	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	70/30
74	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	70/30
75	0.15	50.00	A	0.19	60.00		30/70
76	0.15	50.00	A	0.19	60.00		30/70
77	0.15	50.00	A	0.19	60.00		50/50
78	0.05	70.00		0.14	60.00	A	30/70
79	0.05	70.00		0.14	60.00	A	30/70
80	0.05	70.00		0.14	60.00	A	50/50
81	0.05	70.00		0.19	60.00		30/70
82	0.05	70.00		0.19	60.00		30/70
83	0.05	70.00		0.19	60.00		50/50
84	0.10	50.00	B	0.14	60.00	A	30/70
85	0.10	50.00	B	0.14	60.00	A	30/70
86	0.10	50.00	B	0.14	60.00	A	50/50

[0054] ©

* * [表6]

実施例 番号	電解質溶液			イオン電導率 (S/cm)
	電解質	溶媒	含浸率 (wt%)	
58	LiPF ₆	γ-BL	51.90	1.4E-3
59	LiBF ₄	γ-BL	49.80	1.1E-3
60	LiCF ₃ SO ₃	γ-BL	59.20	1.6E-3
61	LiClO ₄	γ-BL/DME	62.30	2.3E-3
62	LiClO ₄	PC	43.00	4.3E-4
63	LiClO ₄	PC/DME	59.00	1.9E-3
64	LiAsF ₆	PC/EC	44.60	2.9E-4
65	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	64.30	2.1E-3
66	LiClO ₄	γ-BL	49.00	6.9E-4
67	LiPF ₆	γ-BL	48.00	5.9E-4
68	LiBF ₄	γ-BL	49.00	8.8E-4
69	LiCF ₃ SO ₃	γ-BL	47.30	6.9E-4
70	LiClO ₄	γ-BL/DME	58.00	1.8E-3
71	LiClO ₄	PC/DME	59.30	1.7E-3
72	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	60.60	2.0E-3
73	LiClO ₄	γ-BL/DME	53.20	8.9E-4
74	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	50.00	8.9E-4
75	LiClO ₄	γ-BL	58.00	1.2E-3
76	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	60.10	1.0E-3
77	LiClO ₄	γ-BL/DME	61.90	1.9E-3
78	LiClO ₄	γ-BL	58.00	2.0E-3
79	LiAsF ₆	EC/2Me-TMF	55.50	1.8E-3
80	LiClO ₄	γ-BL/DME	56.60	1.0E-3
81	LiClO ₄	γ-BL	59.00	9.6E-4
82	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	60.20	1.9E-3
83	LiClO ₄	γ-BL/DME	58.00	1.6E-3
84	LiClO ₄	γ-BL	58.60	1.2E-3
85	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	63.20	2.1E-3
86	LiClO ₄	γ-BL/DME	56.90	9.8E-4

【0055】 [製造方法4による実施例]

(実施例87~102) カルボキシル変性したポリスチレン/ブタジエン共重合体系ラテックス (日本ゼオン社製Nipol LX424) と、カルボキシル変性したポリアクリロニトリル/ブタジエン共重合体系ラテックス (日本ゼオン社製Nipol 1571) を固形分重量比が表7のようになるように混合し、さらにその混合したラテックス中に、表8に示した電解質を、混合ラテックスの単位固形成分重量に対して0.5mol溶解させた。次に、この混合したラテックスをガラスシャーレ上に展開し、3時間常温、常圧で乾燥後、24時間105

40℃、真空(0.01Torr以下)でさらに乾燥させ、ゴム状の高分子マトリクスフィルムを得た。次に、このフィルムを溶媒(テトラヒドロフラン)中に溶解させ、高分子溶液を作製した。この高分子溶液中の溶媒を上述の乾燥方法と同じ条件で除去し、高分子マトリクスフィルムを得た。さらに、このフィルムを、表8に示した溶媒中に浸漬し、本発明の高分子固体電解質を得た。この高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

【0056】 (実施例103~105) カルボキシル変性したポリスチレン/ブタジエン共重合体系ラテックス

27

(日本ゼオン社製Nipol LX424)と、ポリアクリロニトリル/ブタジエン共重合体系ラテックス(日本ゼオン社製Nipol 1551)を固形分重量比が表7のようになるように混合し、さらにその混合したラテックス中に、表8に示した電解質を、混合ラテックスの単位固形成分重量に対して0.5mol溶解させた。その後の工程は、実施例87~102と同様である。得られた高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

【0057】(実施例106~108)ポリスチレン/ブタジエン共重合体系ラテックス(日本ゼオン社製Nipol LX110)と、カルボキシル変性したポリアクリロニトリル/ブタジエン共重合体系ラテックス(日本ゼオン社製Nipol 1571)を固形分重量比が表7のようになるように混合し、さらにその混合したラテックス中に、表8に示した電解質を、混合ラテックスの単位固形成分重量に対して0.5mol溶解させた。その後の工程は、実施例87~102と同様である。得られた高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

【0058】(実施例109~111)ポリスチレン/ブタジエン共重合体系ラテックス(日本ゼオン社製Nipol LX110)と、ポリアクリロニトリル/ブタジエン共重合体系ラテックス(日本ゼオン社製Nipol 1551)を固形分重量比が表7のようになるように混合し、さらにその混合したラテックス中に、表8に示した電解質を、混合ラテックスの単位固形成分重量に対して0.5mol溶解させた。その後の工程は、実施例87~102と同様である。得られた高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

28

p o l L X 1 1 0)と、ポリアクリロニトリル/ブタジエン共重合体系ラテックス(日本ゼオン社製Nipol 1551)を固形分重量比が表7のようになるように混合し、さらにその混合したラテックス中に、表8に示した電解質を、混合ラテックスの単位固形成分重量に対して0.5mol溶解させた。その後の工程は、実施例87~102と同様である。得られた高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

10 【0059】(実施例112~114)自己架橋成分を含有するポリスチレン/ブタジエン共重合体系ラテックス(日本ゼオン社製Nipol 2570X5)と、カルボキシル変性したポリアクリロニトリル/ブタジエン共重合体系ラテックス(日本ゼオン社製Nipol 1571)を固形分重量比が表7のようになるように混合し、さらにその混合したラテックス中に、表8に示した電解質を、混合ラテックスの単位固形成分重量に対して0.5mol溶解させた。その後の工程は、実施例87~102と同様である。得られた高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

20

【0060】◎

【表7】

実施例 番号	LPP 粒子			HPP 粒子			LPP/ HPP 重量比
	平均粒径 (μm)	ブタジエン 量(wt%)	変性	平均粒径 (μm)	ブタジエン 量(wt%)	変性	
87	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
88	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
89	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
90	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
91	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
92	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
93	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
94	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
95	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
96	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
97	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
98	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
99	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
100	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
101	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	70/30
102	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	70/30
103	0.15	50.00	A	0.19	60.00		30/70
104	0.15	50.00	A	0.19	60.00		30/70
105	0.15	50.00	A	0.19	60.00		50/50
106	0.05	70.00		0.14	60.00	A	30/70
107	0.05	70.00		0.14	60.00	A	30/70
108	0.05	70.00		0.14	60.00	A	50/50
109	0.05	70.00		0.19	60.00		30/70
110	0.05	70.00		0.19	60.00		30/70
111	0.05	70.00		0.19	60.00		50/50
112	0.10	50.00	B	0.14	60.00	A	30/70
113	0.10	50.00	B	0.14	60.00	A	30/70
114	0.10	50.00	B	0.14	60.00	A	50/50

[0061] ◎

[表8]

実施例 番号	電解質溶液			イオン電導率 (S/cm)
	電解質	溶媒	含浸率 (wt%)	
87	LiClO ₄	γ-BL	55.00	1.7E-3
88	LiBF ₄	γ-BL	56.30	1.4E-3
89	LiCF ₃ SO ₃	γ-BL	58.90	1.1E-3
90	LiClO ₄	γ-BL/DME	60.10	2.1E-3
91	LiClO ₄	PC	45.00	7.1E-4
92	LiClO ₄	PC/DME	60.00	1.9E-3
93	LiAsF ₆	PC/EC	48.00	8.8E-4
94	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	60.00	2.2E-3
95	LiClO ₄	γ-BL	49.00	9.0E-4
96	LiBF ₄	γ-BL	50.20	6.8E-4
97	LiCF ₃ SO ₃	γ-BL	51.30	7.1E-4
98	LiClO ₄	γ-BL/DME	55.20	1.5E-3
99	LiClO ₄	PC/DME	57.30	1.2E-3
100	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	56.90	1.1E-3
101	LiClO ₄	γ-BL/DME	60.00	2.1E-3
102	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	62.40	2.6E-3
103	LiClO ₄	γ-BL	52.00	8.6E-4
104	LiAsF ₆	EC/2Me-TMF	57.60	1.4E-3
105	LiClO ₄	γ-BL/DME	53.90	9.4E-4
106	LiClO ₄	γ-BL	55.30	1.2E-3
107	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	56.90	1.1E-3
108	LiClO ₄	γ-BL/DME	60.00	2.1E-3
109	LiClO ₄	γ-BL	54.30	8.6E-4
110	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	58.00	1.9E-3
111	LiClO ₄	γ-BL/DME	57.00	1.1E-3
112	LiClO ₄	γ-BL	55.00	9.5E-4
113	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	56.90	9.3E-4
114	LiClO ₄	γ-BL/DME	59.10	1.1E-3

【0062】【製造方法5による実施例】

(実施例115～119) ポリスチレン/ブタジエン共重合体 (日本ゼオン社製NipolNS-210) とポリアクリロニトリル/ブタジエン共重合体 (Scientific Polymer社製 Acrylonitrile/butadien copolymer 530) とを表9に示した重量比で混合し、それを溶媒 (テトラヒドロフラン) 中に溶解させて高分子溶液を作製した。次に、高分子溶液をガラスシャーレ上に展開し、3時間常温、常圧で乾燥後、24時間105℃、真空 (0.01 Torr 以下) でさらに乾燥させて溶媒を除去し、ゴム状の高分子マトリクスフィルムを得た。次に、このフィルムを、表10に示した組成の電解質溶液中に浸漬し、本発明の高分子固体電解質を得た。この高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示し

た。

【0063】 (実施例120～123) ポリスチレン/ブタジエン共重合体 (日本ゼオン社製NipolNS-210) とポリアクリロニトリル/ブタジエン共重合体 (日本ゼオン社製超高純度NBR FN-4001) とを表9に示した重量比で混合し、それを溶媒 (テトラヒドロフラン) 中に溶解させて高分子溶液を得た。それ以降の工程は実施例115～119と同様である。得られた高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

【0064】 (実施例124) ポリスチレン/ブタジエン共重合体 (日本ゼオン社製NipolNS-210) とカルボキシル変性したポリアクリロニトリル/ブタジエン共重合体 (日本ゼオン社製Nipol 1072) とを表9に示した重量

比で混合し、それを溶媒（テトラヒドロフラン）中に溶解させて高分子溶液を得た。それ以降の工程は実施例115～119と同様である。得られた高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

【0065】（実施例125）架構成分を含有したポリスチレン/ブタジエン共重合体（日本ゼオン社製Nipol1009）とポリアクリロニトリル/ブタジエン共重合体*

*（日本ゼオン社製超高純度NBR FN-4001）とを表9に示した重量比で混合し、それを溶媒（テトラヒドロフラン）中に溶解させて高分子溶液を得た。それ以降の工程は実施例115～119と同様である。得られた高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

【0066】◎

【表9】

実施例 番号	LPP 成分		HPP 成分		LPP/ HPP 重量比
	ブタジエン量(wt%)	変性	ブタジエン量(wt%)	変性	
115	75.00		49.00		30/70
116	75.00		49.00		30/70
117	75.00		49.00		50/50
118	75.00		49.00		50/50
119	75.00		49.00		70/30
120	75.00		60.00		30/70
121	75.00		60.00		30/70
122	75.00		60.00		50/50
123	75.00		60.00		50/50
124	75.00		73.00		30/70
125	76.50	B	60.00	A	30/70

【0067】◎

※ ※【表10】

実施例 番号	電解質溶液			イオン電導率 (S/cm)
	電解質	溶媒	含浸率 (wt%)	
115	LiClO ₄	γ-BL	47.20	E-4
116	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	52.10	E-3
117	LiClO ₄	γ-BL	44.60	E-4
118	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	50.00	E-3
119	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	46.90	E-4
120	LiClO ₄	γ-BL	45.60	E-4
121	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	46.10	E-4
122	LiClO ₄	γ-BL	43.90	E-4
123	LiAsF ₆	EC/2Me-TMF	48.90	E-4
124	LiClO ₄	γ-BL	50.90	E-4
125	LiClO ₄	γ-BL	53.80	E-3

【0068】【製造方法6による実施例】

（実施例126～130）ポリスチレン/ブタジエン共重合体（日本ゼオン社製NipolNS-210）とポリアクリロニトリル/ブタジエン共重合体（Scientific Polymer社製 Acrylonitrile/butadien copolymer 530）とを表11に示した重量比で混合し、それを溶媒（テトラヒドロフラン）中に溶解させて高分子溶液を作製した。さら

に、表12に示した電解質を、この高分子溶液中に、高分子重量に対して0.5mol/lとなるように溶解させ、高分子/電解質溶液とした。次に、高分子/電解質溶液をガラスシャーレ上に展開し、3時間常温、常圧で乾燥後、24時間105℃、真空（0.01 Torr以下）でさらに乾燥させて溶媒を除去し、ゴム状の高分子マトリクスフィルムを得た。次に、このフィルムを、表12

に示した溶媒中に浸漬し、本発明の高分子固体電解質を得た。この高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

【0069】（実施例131～134）ポリスチレン／ブタジエン共重合体（日本ゼオン社製NipolNS-210）とポリアクリロニトリル／ブタジエン共重合体（日本ゼオン社製超高純度NBR FN-4001）とを表11に示した重量比で混合し、それを溶媒（テトラヒドロフラン）中に溶解させて高分子溶液を得た。さらに、表12に示した電解質を、この高分子溶液中に、高分子重量に対して0.5mol/lとなるように溶解させ、高分子／電解質溶液とした。それ以降の工程は実施例126～130と同様である。得られた高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

【0070】（実施例135）ポリスチレン／ブタジエン共重合体（日本ゼオン社製NipolNS-210）とカルボキシル変性したポリアクリロニトリル／ブタジエン共重合体（日本ゼオン社製Nipol 1072）とを表11に示した重量比で混合し、それを溶媒（テトラヒドロフラン）中に*

*溶解させて高分子溶液を得た。さらに、表12に示した電解質を、この高分子溶液中に、高分子重量に対して0.5mol/lとなるように溶解させ、高分子／電解質溶液とした。それ以降の工程は実施例126～130と同様である。得られた高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

【0071】（実施例136）架橋成分を含有したポリスチレン／ブタジエン共重合体（日本ゼオン社製Nipol1009）とポリアクリロニトリル／ブタジエン共重合体（日本ゼオン社製超高純度NBR FN-4001）とを表11に示した重量比で混合し、それを溶媒（テトラヒドロフラン）中に溶解させて高分子溶液を得た。さらに、表12に示した電解質を、この高分子溶液中に、高分子重量に対して0.5mol/lとなるように溶解させ、高分子／電解質溶液とした。それ以降の工程は実施例126～130と同様である。得られた高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

【0072】◎

【表11】

実施例 番号	LPP 成分		HPP 成分		LPP/ HPP 重量比
	ブタジエン量(wt%)	変性	ブタジエン量(wt%)	変性	
126	75.00		49.00		30/70
127	75.00		49.00		30/70
128	75.00		49.00		50/50
129	75.00		49.00		50/50
130	75.00		49.00		70/30
131	75.00		60.00		30/70
132	75.00		60.00		30/70
133	75.00		60.00		50/50
134	75.00		60.00		50/50
135	75.00		73.00		30/70
136	76.50	B	60.00	A	30/70

【0073】◎

【表12】

実施例 番号	電解質溶液			イオン電導率 (S/cm)
	電解質	溶媒	含浸率 (wt%)	
126	LiClO ₄	γ-BL	48.90	E-4
127	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	53.90	E-3
128	LiClO ₄	γ-BL	45.60	E-4
129	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	50.20	E-3
130	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	48.60	E-4
131	LiClO ₄	γ-BL	45.60	E-4
132	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	48.90	E-4
133	LiClO ₄	γ-BL	46.90	E-4
134	LiAsF ₆	EC/2Me-TMF	50.10	E-3
135	LiClO ₄	γ-BL	50.90	E-4
136	LiClO ₄	γ-BL	55.90	E-3

【0074】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の高分子固体電解質によれば、イオン伝導路を形成する高極性高分子相に含浸された電解質溶液及び／又は低極性高分子からなる支持相中に網目状に形成された第2のイオン伝導路の電解質溶液によってイオン伝導性が発揮されるため、従来の高分子固体電解質に比較して大幅なイオン伝導性の向上が達成される。また、その支持相は低極性高分子からなるため、電解質溶液の含浸によって可塑化されることはなく、十分な機械的強度が保たれる。また、本発明の高分子固体電解質の製造方法によれば、高分子粒子の分散、高分子の溶解、溶媒除去、及び液の含浸等の簡易でコストの低い操作によって上記の優れた特性を持つ高分子固体電解質を製造することが可能になる。従っ

て、本発明によれば、機械的強度に優れ、なおかつ高いイオン伝導率を有する高分子固体電解質を、低コストで簡易な工程で得ることができる。

【図面の簡単な説明】

図1は、本発明の製造方法1で作製した高分子固体電解質の一例の構造を示す断面模式図である。図2は、本発明の製造方法2で作製した高分子固体電解質の一例の構造を示す断面模式図である。図3は、本発明の製造方法3から6で作製した高分子固体電解質の一例の構造を示す断面模式図である。図4は、本発明の製造方法1で作製した高分子固体電解質の粒子構造を示す写真である。

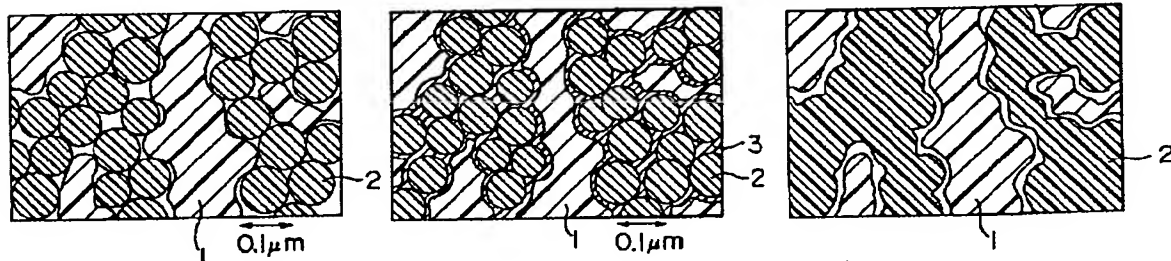
【符号の説明】

1…イオン伝導路、2…支持相、3…第2のイオン伝導路

【図1】

【図2】

【図3】



【図4】

